

**Ю. А. Авдеева¹, И. В. Лужкова¹, Ю. С. Городецкая^{2*}, А. Н. Ермаков¹,
Л. Х. Аскарова², Ю. Г. Зайнулин¹**

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

**yulenska1196@mail.ru*

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ TiC–Co И TiN–Co В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНА И ЕГО ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ

Методом плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме были переработаны механические смеси микрокристаллических порошков TiC–Co и TiN–Co. В ходе рентгенографических и электронно-микроскопических исследований, в том числе с использованием методик EDX-анализа, было установлено, что нанокристаллические композиции имеют радиально-слоевую структуру, состоящую из тугоплавкого ядра и металлической оболочки, содержащей кобальт, молибден или их взаимные твердые растворы.

Ключевые слова: плазменная переконденсация, «core-shell»-структура, карбид титана, нитрид титана, кобальт, молибден, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия.

***Yu. A. Avdeeva, I. V. Luzhkova, Yu. S. Gorodetskaya, A. N. Ermakov,
L. Kh. Askarova, Yu. G. Zainulin***

FORMATION OF NANOCRYSTALLINE COMPOSITIONS TiC–Co AND TiN–Co IN THE PRESENCE OF MOLYBDENUM AND ITS REFRACTORY COMPOUNDS DURING PLASMA RECONDENSATION

Mechanical mixtures of microcrystalline TiC–Co and TiN–Co powders were processed by plasma recondensation in a low-temperature nitrogen plasma. It was found that during radiographic and electron microscopic studies, including using EDX analysis techniques, nanocrystalline compositions have a radial layer structure consisting of a refractory core and a metallic shell containing cobalt, molybdenum or their mutual solid solutions.

Keywords: plasma recondensation, "core-shell"-structure, titanium carbide, titanium nitride, cobalt, molybdenum, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy.

Радиально-слоевые или «core-shell»-структуры нанокристаллического диапазона на основе тугоплавких соединений титана, ванадия и молибдена представляют интерес с точки зрения их применимости в различных областях науки и техники. В качестве избранных технических направлений использования можно назвать литейное производство, где «core-shell»-структуры используются в качестве нерастворимых модификаторов при внепечной обработке металлургических расплавов [1], а также применение в качестве присадок к моторным маслам, что позволяет залечивать износ боковых стенок цилиндров двигателей внутреннего сгорания. С научной точки зрения, радиально-слоевые нанокристаллические композиции представляют интерес в плане структурно-морфологических особенностей строения. Так, например, плазмохимическая переработка порошкового никелида титана в низкотемпературной азотной плазме по схеме плазменной переконденсации позволила обеспечить формирование нанокристаллических частиц нитрита титана TiN , покрытых металлическим никелем [2]. Ввиду того, что по данным [3] угол смачивания нитрида титана расплавом никеля равен 120^0 , т. е. смачиваемость практически отсутствует, рентгенографически и электронно-микроскопически с применением трансмиссионных технологий был зафиксирован сложный титан-никелевый нитрид $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$, описанный в работе [4], который в соответствии с теорией Чалмерса [5] располагается на межфазной границе нитрида титана и никеля.

Таблица 1

Результаты РФА фракций $TiN-Co$ и $TiC-Co$, полученных в ходе плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

| фракция | Состав, пр. гр., параметры | фракция | Состав, пр. гр., параметры |
|--------------|--|--------------|--|
| $TiN-Co(c)$ | Mo_2C (P63/mmc), 0,74 масс%, $a = 2,9452$, $c = 4,6324$ Mo (Im-3m), 5,79 масс%, $a = 3,1461$ TiO_2 (Pmnm), 6,35 масс%, $a = 4,5967$, $c = 2,9504$ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (P-6m2), 0,08 масс%, $a = 2,9373$, $c = 2,9109$ Co (Fm-3m), 31 масс%, $a = 3,5381$ $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ (P-6m2), 3,34 масс%, $a = 2,9413$, $c = 2,8922$ TiN (Fm-3m), 52,70 масс%, $a = 4,2361$ | $1TiC-Co(c)$ | Co (Fm-3m), 18,21 масс%, $a = 3,5475$ TiN (Fm-3m), 40,92 масс%, $a = 4,2433$ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (P-6m2), 1,14 масс%, $a = 2,9394$, $c = 2,9083$ Mo (Im-3m), 9,15 масс%, $a = 3,1603$ Mo_2C (P63/mmc), 30,58 масс%, $a = 2,9897$, $c = 4,7260$ |
| $TiN-Co(f)$ | Mo_2C (P63/mmc), 3,34 масс%, $a = 2,9940$, $c = 4,7310$ Mo (Im-3m), 4,03 масс%, $a = 3,1459$ TiO_2 (Pmnm), 17,18 масс%, $a = 4,5951$, $c = 2,9593$ Co (Fm-3m), 56,88 масс%, $a = 3,5454$ $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ (P-6m2), 0,60 масс%, $a = 2,9563$, $c = 2,8647$ TiN (Fm-3m), 17,96 масс%, $a = 4,2412$ | $1TiC-Co(f)$ | Co (Fm-3m), 35,01 масс%, $a = 3,5429$ TiN (Fm-3m), 50,33 масс%, $a = 4,2353$ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (P-6m2), 0,02 масс%, $a = 2,9404$, $c = 2,9003$ Mo (Im-3m), 3,01 масс%, $a = 3,1534$ Mo_2C (P63/mmc), 6,47 масс%, $a = 2,9893$, $c = 4,7249$ TiO_2 (Pmnm), 5,16 масс%, $a = 4,5943$, $c = 2,9568$ |
| $1TiN-Co(c)$ | Mo_2C (P63/mmc), 3,84 масс%, $a = 2,9624$, $c = 4,7122$ Mo (Im-3m), 5,46 масс%, $a = 3,1449$ TiO_2 (Pmnm), 7,43 масс%, $a = 4,5858$, $c = 2,9598$ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (P-6m2), 0,43 масс%, $a = 2,9429$, $c = 2,9095$ Co (Fm-3m), 28,50 масс%, $a = 3,5404$ $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ (P-6m2), 0,68 масс%, $a = 3,0400$, $c = 2,7910$ TiN (Fm-3m), 53,66 масс%, $a = 4,2387$ | $2TiC-Co(c)$ | Co (Fm-3m), 21,54 масс%, $a = 3,5381$ TiN (Fm-3m), 43,13 масс%, $a = 4,2317$ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (P-6m2), 7,37 масс%, $a = 2,9659$, $c = 2,8849$ Mo (Im-3m), 5,61 масс%, $a = 3,1404$ Mo_2C (P63/mmc), 22,34 масс%, $a = 2,9636$, $c = 4,7776$ |
| $1TiN-Co(f)$ | Mo_2C (P63/mmc), 0,97 масс%, $a = 2,9896$, $c = 4,7331$ Mo (Im-3m), 1,97 масс%, $a = 3,1458$ TiO_2 (Pmnm), 23,65 масс%, $a = 4,5941$, $c = 2,9554$ Co (Fm-3m), 65,64 масс%, $a = 3,5446$ TiN (Fm-3m), 7,77 масс%, $a = 4,2374$ | $1TiC-Co(f)$ | Co (Fm-3m), 24,30 масс%, $a = 3,5416$ TiN (Fm-3m), 42,96 масс%, $a = 4,2312$ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (P-6m2), 3,71 масс%, $a = 2,9541$, $c = 2,9009$ Mo (Im-3m), 0,95 масс%, $a = 3,1433$ Mo_2C (P63/mmc), 11,57 масс%, $a = 2,9667$, $c = 4,7802$ TiO_2 (Pmnm), 16,52 масс%, $a = 4,6452$, $c = 2,9662$ |

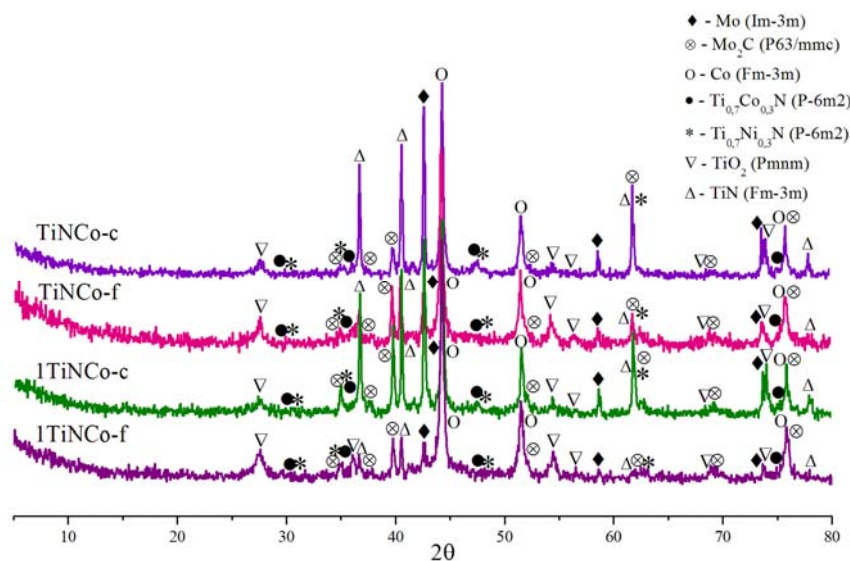


Рис. 1. Рентгенограммы фракций TiN–Co, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

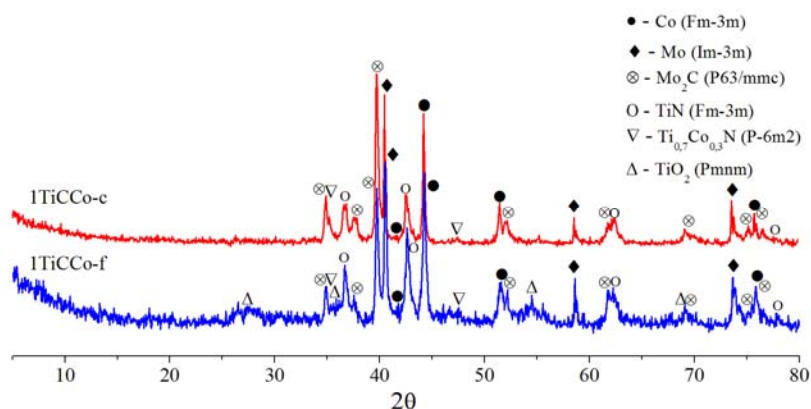
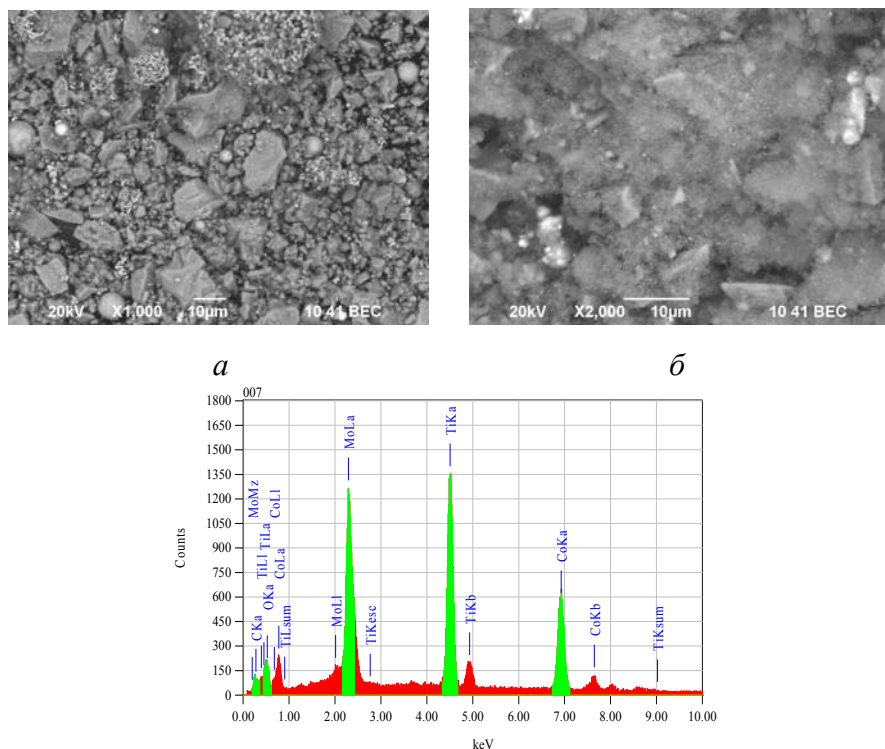


Рис. 2. Рентгенограммы фракций TiC–Co, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

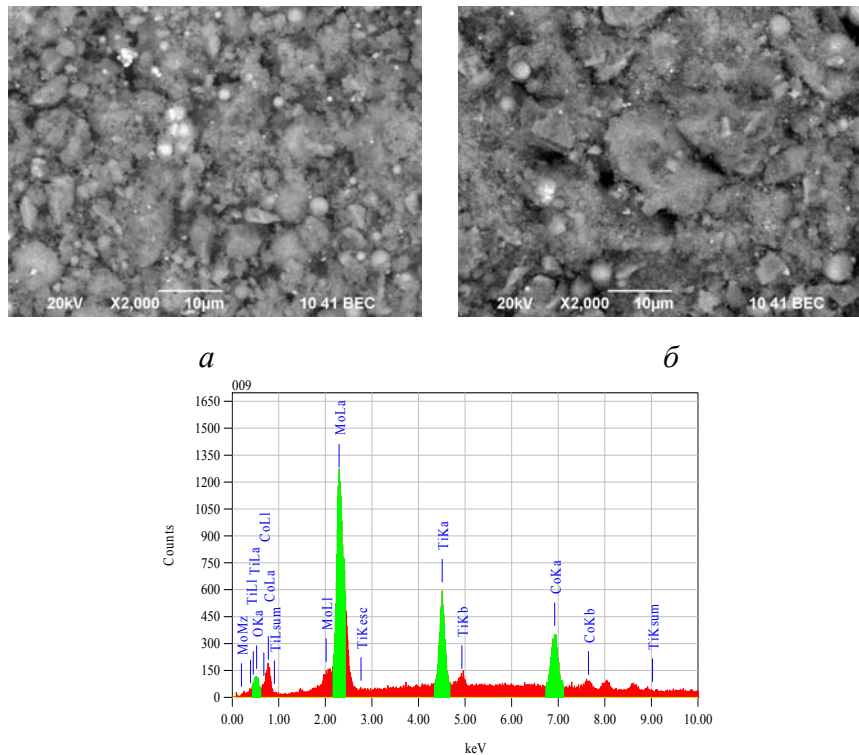
В настоящей работе предпринята попытка плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме механических смесей на основе карбида и нитрида титана с кобальтом с целью формирования «core-shell»-наноструктур TiC–Co и TiN–Co.

В процессе аттестации полученных наноконпозиций по данным рентгенографии (рис. 1, 2, табл. 1) и растровой электронной микроскопии было показано, что все фракции содержат металлический молибден (пр.гр. Fm–3m) и его карбид Mo₂C гексагональной модификации (пр.гр. P63/mmc). При этом, электронно-микроскопически с помощью EDX-анализа (рис. 3, 4) было отмечено высокое содержание молибдена, значительно превышающее как титан, так и кобальт, и фактически полное отсутствие углерода и азота в полученных образцах.



6

Рис. 3. Результаты EDX-анализа фракций TiC–Co, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме: *а* – 1TiCCo-с, *б*, *в* – 2TiCCo-f



6

Рис. 4. Результаты EDX-анализа фракций TiN–Co, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме: *а* – 2TiNCo-с, *б* – 1TiNCo-f, *в* – 2TiNCo-f

Представленный факт говорит о том, что в процессе плазменной переконденсации, где скорость охлаждения в закалочной камере достигает 10^5 °C/с, произошло формирование тугоплавких соединений титана в виде карбида или нитрида соответственно, а далее на их поверхности, несмотря на высокую скорость кристаллизации, происходит нарастание слоев карбида молибдена Mo_2C (пр.гр. $\text{P63}/\text{mmc}$), металлического молибдена (пр.гр. Im-3m) и кобальта (пр.гр. Fm-3m). Указанная последовательность фазообразования характеризуется понижением температуры кристаллизации вышеуказанных фазовых составляющих от центра наночастицы к ее краю.

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук Э. К. Добринскому (ФГУП ГНИИХТЭОС) за помощь в проведении экспериментов по плазменной переконденсации механической смеси TiN-Co и TiC-Co .

ЛИТЕРАТУРА

1. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Т. 14. Низкотемпературная плазма / М. Ф. Жуков [и др.]. Новосибирск : Наука; Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 312 с.
2. Особенности фазообразования в системе TiN-Ni после плазмохимической обработки никелида титана и спекания полученной композиции / А. Н. Ермаков [и др.] // Материаловедение. № 3. 2011. С. 34–38.
3. Косолапова Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание / Т. Я. Косолапова. Москва : Металлургия, 1986. 928 с.
4. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures / N. Schönberg // Acta Metallurgica. 1954. Vol. 2. P. 427–432.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. Москва : Металлургия, 1968. 289 с.